

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050229

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl.

H01B 5/14  
G02B 1/10  
H01L 31/04  
// G02F 1/1343

(21)Application number : 2000-234945

(71)Applicant : ROHM CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2000

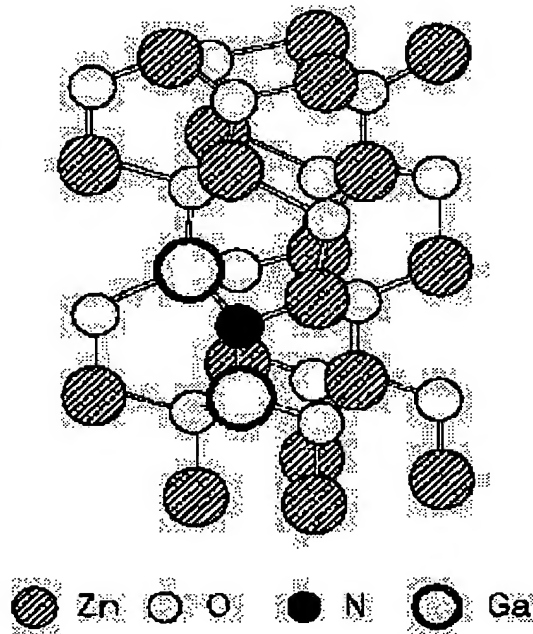
(72)Inventor : YAMAMOTO TETSUYA  
NAKAHARA TAKESHI

## (54) ZINC OXIDE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zinc oxide transparent conductive film lowering the resistivity of ZnO and having the lower resistivity than ITO has.

SOLUTION: Dopants, for example an n-type dopant like Ga which is an element of group III and p-type dopant like N which is an element of group V, are doped on a ZnO crystal layer, wherein the n-type dopant is more than the p-type dopant and the n-type dopant is doped at the impurity concentration of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  or higher.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]



[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-50229

(P2002-50229A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

A 2 H 0 9 2

G 0 2 B 1/10

G 0 2 F 1/1343

2 K 0 0 9

H 0 1 L 31/04

G 0 2 B 1/10

Z 5 F 0 5 1

// G 0 2 F 1/1343

H 0 1 L 31/04

M 5 G 3 0 7

H

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2000-234945 (P2000-234945)

(22) 出願日

平成12年8月2日 (2000.8.2)

(71) 出願人 000116024

ローム株式会社

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地

(72) 発明者 山本 哲也

高知県高知市丸池町1-1-21 セゾンメ

ルヴェーユ春棟B102

(72) 発明者 中原 健

京都市右京区西院溝崎町21番地 ローム株

式会社内

(74) 代理人 100098464

弁理士 河村 洸

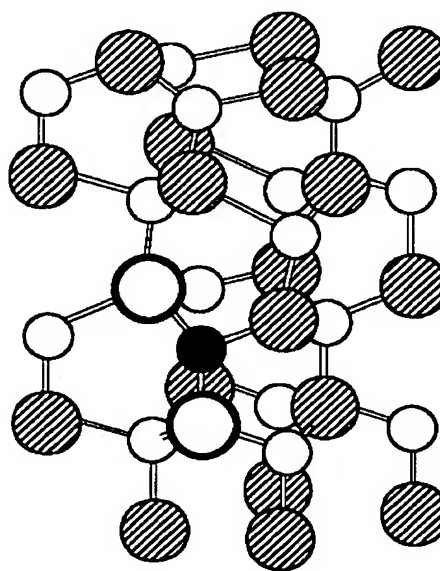
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛透明導電膜

(57) 【要約】

【課題】 ZnOの抵抗率を下げ、ITOの抵抗率より低い抵抗率を有する酸化亜鉛透明導電膜を提供する。

【解決手段】 ZnO結晶層にドーパントとして、たとえばGaのようなIII族元素などのn型ドーパントと、たとえばNのようなV族元素などのp型ドーパントとがドーピングされ、そのn型ドーパントがp型ドーパントより多く、かつ、n型ドーパントが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の不純物濃度にドーピングされている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛層と、該酸化亜鉛層にドーパントとしてn型ドーパントとp型ドーパントとがドーピングされ、該n型ドーパントがp型ドーパントより多く、かつ、該n型ドーパントが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の不純物濃度にドーピングされてなる酸化亜鉛透明導電膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は太陽電池、液晶表示素子、フラットパネルディスプレイ、有機EL素子などの電極などに用いられる透明導電膜に関する。さらに詳しくは、還元性雰囲気に対する耐性があり、高温に対しても安定な材料である酸化亜鉛を用いた透明導電膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、太陽電池や液晶表示素子などの電極として用いられる透明導電膜は、ITO (Indium Tin Oxide) や酸化インジウムなどが用いられている。これらの電極は、電気抵抗が小さいばかりではなく、光を損失させることなく透過させる必要があり、前述のような材料が用いられている。

【0003】しかしながら、ITOや酸化インジウムなどに用いられるInは、資源枯渇に伴う材料供給の問題があると共に、還元ガス中での不安定性や、高温動作による劣化などの問題があることが知られている。そのため、代替品の研究が活発に行われているが、その中でもZnOは還元性ガスに対する耐性および高温時の安定性の点で、ITOより優れた性質を有しており、着目されている。このZnOは、透明性を有しており、光の透過に関しては問題ないが、導電性に関しては、GaやAlなどのIII族元素をドーピングすることによりその導電性を得ているものの、その抵抗率がITOの $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 台に達しているのに対して、ZnOは、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台に留まっている。すなわち、たとえばH. Ohtaらによる「ハイ エレクトロカリイ コンダクティブ インディウム・ティン・オキサイドシン フィルム エピタキシャルー グローン オン イットリア・スタビライズド ジルコニア (001) バイ パルスレーザ デポジション (Highly electrically conductive indium-tin-oxide thin film epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (001) by pulse-laser deposition)」(Applied Physics Letters第76巻、2740～2742頁、2000年)には、ITOの抵抗率として、 $7.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ が報告され、また、たとえばY. Liらによる「トランスペアレント アンド コンダクティブ Gaドーパド ZnO フィルム グローン バイ ロー プレッシャー メタル オーガニック ケミカルベイパ デポジション (Transparent and conductive Ga-doped ZnO film grown by low pressure metal organic chemical vapor deposition)」(Journal of Vacuum Science Technology A15、1063～1068頁、1997年)には、ZnOで $2.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-3}$ の報告がなされている。

f Vacuum Science Technology A15、1063～1068頁、1997年)には、ZnOで $2.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-3}$ の報告がなされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、材料的にはZnOの優れた点はあるものの、最も重要な特性である抵抗率がZnOでは大きく、透明電極膜としては実用の段階に至っていない。本発明者らは、ZnOの抵抗率を下げるため、鋭意検討を重ねた結果、ITOでは、 $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ という高濃度のキャリア濃度でも、 $40 \sim 50 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い移動度を有しているが、ZnOの場合、同じキャリア濃度では、ITO並みの移動度を達成できないことを見出した。これは、大量のII族元素をドーピングしたとき、大量のイオン化したドナー原子が発生し、これらのイオン散乱が生じることにあるためと考えられる。一方、移動度が低くなる分をキャリア濃度で補足しようすると、ドーパントが増えすぎて金属的になり、透明性が失われるという問題が生じる。

【0005】本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、ZnOの抵抗率を下げ、ITOの抵抗率より低い抵抗率を有する酸化亜鉛透明導電膜を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Zn酸化物で抵抗率を低くするため、鋭意検討を重ねた結果、ZnOに一定量のGaをドーピングしたまま徐々にチッ素をドーピングしていくと、n型で非常に低抵抗なZnO層が得られることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明による酸化亜鉛透明導電膜は、酸化亜鉛層と、該酸化亜鉛層にドーパントとしてn型ドーパントとp型ドーパントとがドーピングされ、該n型ドーパントがp型ドーパントより多く、かつ、該n型ドーパントが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上不純物濃度にドーピングされている。

【0007】この構造にすることにより、ZnO層中には、たとえばGa-N-Gaなどのドナー・アクセプタ複合物が形成され、共有エネルギーが強いので、相互作用により、Gaのドナー準位がより浅くなり、Gaの活性化率が上昇する。そのため、ドーピングされるGaの量が少なくても、キャリア濃度を稼ぐことができ、抵抗率を小さくすることができる。すなわち、狙ったキャリア濃度を達成するためのGaのドーピング量を減らすことができるため、イオン化したGa元素を少なくすることができ、イオン散乱の効果を減少させることができる。さらに、GaとNとが結合した状態でZnO中に入るため、イオン化したGaを電氣的に中和することができる。そのため、イオン化したGaによるイオン散乱因子を減少させることができ、キャリアの移動度を上昇させることができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】つぎに、図面を参照しながら本発明の酸化亜鉛透明導電膜について説明をする。本発明による酸化亜鉛透明導電膜は、図1にそのZnO結晶モデルの一例が示されるように、ZnO結晶層にドーパントとして、たとえばGaのようなIII族元素などのn型ドーパントと、たとえばNのようなV族元素などのp型ドーパントとがドーピングされ、そのn型ドーパントがp型ドーパントより多いことに特徴がある。この場合、n型ドーパントは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の不純物濃度にドーピングされている。

【0009】図1に示される例は、ZnOにGaとNとが2:1の割合でドーピングされた例の模式図が示されている。すなわち、GaはZnサイトに入り、n型ドーパントとして作用し、NはOのサイトに入りp型ドーパントの作用をする。しかし、図1に示されるように、GaがNより多いため、全体としてはn型を示す。一方、このGaとNとは、それぞれZnとOと置き換わっているため、図1に示されるように、Ga-N-Gaを形成し、非常に強く結合した状態でZnO層内に入る。そのため、ドナー準位が浅くなり、ドナーとして十分に作用しやすくなる。

【0010】図1に示されるモデルでは、2個のGaが1個のNと結合するGa:N=2:1の関係でドーピングされている例であるが、ドーピング状況により、必ずしもGa-N-Gaと結合した状態で入らないで、離れた位置にGaとNとが入ることもあり得る。しかし、GaとNとの間には、前述のような相互作用が働くため、隣接するZnとOの位置にそれぞれGaとNとが入らないで、離れた位置にそれぞれが入っても、相互間のクーロン引力により安定した位置を保ち、ドーパント原子は殆ど移動しないでキャリアの移動のみに寄与する。その結果、ドナー元素のイオン化による散乱因子を減少させ、移動度を上昇させることができる。

【0011】このドーピングされた状態は、たとえば図2(a)~(c)に、ドナーの入り得る可能性が一般的な4配位化合物(II-VI族化合物は4配位化合物になる)で2次元的にモデル化した例で示されるように、(ドナー):(アクセプタ)が3:1から1.3:1の割合で入ることが好ましい。すなわち、図2(a)は、ドナー(たとえばGa)2個とアクセプタ(たとえばN)1個のペアと、アクセプタ1個が単独に入ったものとのセットの例(Ga:N=3:1)で、このセットが全体に存在する例である。これよりドナーが増えると、ドナー間での反発力が大きくなり、溶解度としては、ほぼ上限と考えられる。また、図2(b)に示される例は、前述のドナー2個とアクセプタ1個が結合した組が素子全体に存在する例(Ga:N=2:1)で、最もエネルギー的に安定な状態である。また、図2(c)は、前述のドナー2個とアクセプタ1個のペア1組と、ドナ

ーおよびアクセプタがそれぞれ1個のペア2組が存在する例(Ga:N=1.3:1)で、ドナーとして作用する最低限の例に相当する。なお、図2で白丸が化合物を構成する元素、白丸の外側を黒丸で囲んだのがドナー(Ga)、黒丸がアクセプタ(N)をそれぞれ示している。

【0012】n型ドーパントとしては、前述のGaに限定されるものではなく、その他のB、Al、In、TlなどのIII族元素またはCl、Br、IなどのVII族元素を用いることもできる。なお、VII族元素を用いる場合、ZnOのOサイトに入り、p型ドーパントとは直接には結合しないが、前述のように両者のクーロン引力により結合される。また、p型ドーパントとしては、前述のNの他に、P、As、Sbなど、その他のVB族元素、またはLi、Na、K、RbなどのIA族元素を用いることもできる。

【0013】前述のGaとNの両方をドーピングするには、たとえば有機金属化学気相成長法(MOCVD法)により成長する場合、Znの反応ガスであるジエチル亜鉛( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )、Oとしてテトラヒドロフラン( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )、n型ドーパントとしてトリメチルガリウム(TMGa)およびp型ドーパントとしてプラズマチックスをキャリアガスの水素( $\text{H}_2$ )と共にMOCVD装置に導入し、反応させて堆積する。この際、n型ドーパントのGaがp型ドーパントのNの2倍程度になるように、プラズマチックスより多く供給しながら成長する。ただし、余りGaの量が多すぎると、従来のn型ドーパントだけの場合と同様に、Gaが動きやすい状態で、Gaのイオン化による散乱因子が多くなるので、キャリア移動度を十分に大きくすることができず、また、格子間位置に入る可能性が高くなり、格子間位置に入ったGaは深い準位を形成するため、n型ドーパントとしての作用が充分に行われない。そのため、前述のように、Ga:Nが(1.3~3):1程度になるようにドーパントガスを供給しながら成膜する。

【0014】なお、これらのドーパントのドーピング量(不純物濃度)は、 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度以上のキャリア濃度が得られるようにドーピングされればよいが、本発明では、ドーパント量が少なくても大きなキャリア濃度を得ることができ、n型ドーパントとしては、少なくとも $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度以上にドーピングされれば、上述のキャリア濃度を得ることができ、ITO並み以上の低抵抗率を得ることができる。前述の方法で、Gaを $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、Nを $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングしたZnO層を $0.7 \mu\text{m}$ 程度の厚さに成膜した結果、ホール測定で4端子法で測定して抵抗率が $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の低抵抗で、透明度はITOと同程度(85%以上)の透明導電膜を得ることができた。

【0015】また、MBE(分子線エピタキシー)法に

より成長するには、真空装置で、Znおよびプラズマ酸素を照射しながら、n型ドーパントのGaおよびp型ドーパントのNを前述のようにGaがNの2倍程度になるように照射して成膜することにより得られる。

【0016】以上のように、酸化亜鉛層では、従来キャリア濃度を大きくしても、十分に抵抗率を下げる事ができず、キャリア濃度を大きくするため、あまりドーパントの量を多くすると透明度が低下するという問題があり、透明導電膜としては実用化されていなかったが、本発明によれば、n型ドーパントと共にp型ドーパントをドーピングすることによりn型層を形成しているため、両者間のクーロン引力による相互作用が大きく、ドナー準位が浅くなり、キャリアが移動しやすく、キャリア濃度を大幅に向上させることができる。しかも、GaとNとの結合によりイオン化したGaを電気的に中和することができ、ドナー元素のGaのイオン化による散乱因子を減少させることができる。そのため、ドーパントの量をそれほど多くしなくてもキャリア濃度を大きくするこ

とができ、透明度を低下させることもない。その結果、液晶表示素子などのディスプレイの電極や、太陽電池の電極などとして非常に低抵抗なZnO層を用いることができる。

【0017】

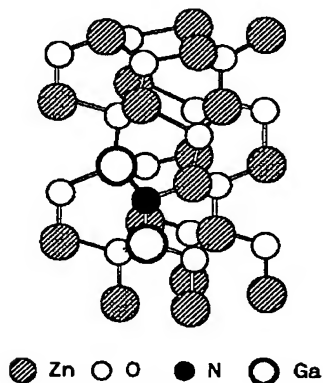
【発明の効果】本発明によれば、酸化亜鉛層を用いながら、非常に透明度が高く、しかも抵抗率の小さい透明導電膜を得ることができる。その結果、In資源の枯渇や、高温動作時の劣化などの問題があるITOに代って液晶表示素子やフラットパネルディスプレイなどの透明電極、有機EL素子や太陽電池などの電極などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

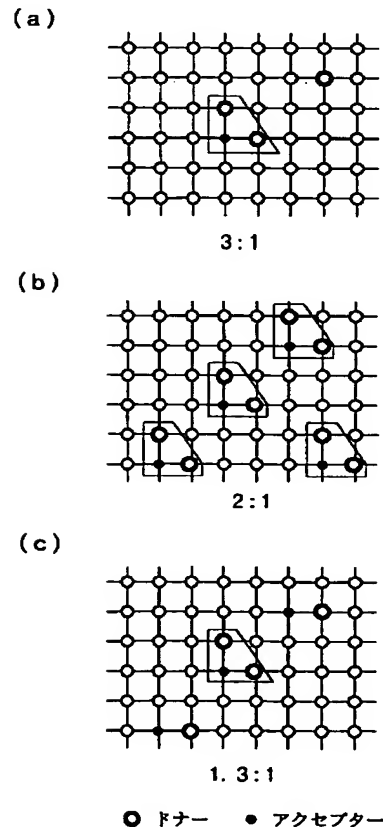
【図1】本発明のZnOに、Ga2原子とN1原子がドーピングされた状態をモデル化して示した図である。

【図2】ZnOへのドーピングされるドナーとアクセプタの配置の可能性を示す4配位化合物でモデル化して示した図である。

【図1】



【図2】





(5) 開2002-50229 (P2002-502JL

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H092 HA03 KA19 KB14 NA28  
2K009 CC03 DD03 EE03  
5F051 BA11 FA02 FA24  
5G307 FB01 FC10

THIS PAGE BLANK (USPTO)